

DOI: 10.35477/2311-584X.59.70-76

УДК 665.765: 621.89.017

А.Б. ГРИГОРОВ, канд. тех. наук, доцент

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ»), г. Харьков

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ

Установлено, что в результате переработки отработанных моторных масел методом термической деструкции образуется выкипающая при температуре выше 360 °С фракция, которую можно использовать при производстве пластичных смазок. Изготовлены две фракции – из отработанного масла на минеральной основе SAE 15W-40 (API SF/CD) и из синтетического отработанного масла SAE 5W-30 (API SM/CF). Определено, что первая из них имеет более высокое значение эффективной динамической вязкости, чем вторая. Получены зависимости между эффективной динамической вязкостью пластичной смазки и концентрацией загустителя – измельченных отходов полиэтилена низкого давления (ПНД) и полипропилена (ПП). Они показывают, что при концентрации загустителя, составляющей 5 % масс., ПНД эффективнее ПП. С повышением концентраций загустителей ПНД и ПП до 10 % масс. эффективная динамическая вязкость пластической смазки на базе фракции SAE 15W-40 (API SF/CD) возросла соответственно до 160 и 175 Па·с, т.е. в этом случае эффективность полимеров была примерно одинаковой. В то же время в смазке на базе маловязкой фракции 5W-30 (API SM/CF) загуститель ПП не смог обеспечить значение эффективной динамической вязкости свыше 36 Па·с, что свидетельствует о неправильном подборе базового компонента для этого загустителя. Исследована способность пластичной смазки образовывать пленку на поверхностях трущихся деталей в подшипнике и обеспечивать гидродинамический режим трения. Адгезионные свойства полученных пластичных смазок были оценены по остаточному количеству смазки, нанесенной слоем толщиной 0,1 мм на стальные пластины после их испытания в лабораторной центрифуге при различных скоростях ее вращения. Установлено, что смазки на базе фракции SAE 15W-40 (API SF/CD) с концентрациями загустителей ПНД и ПП на уровне 5 % масс. можно использовать при скоростях вращения центрифуги до 3000–4000 об/мин. При концентрации исследуемых загустителей, равной 7–10 % масс., скорость вращения центрифуги должна достигать 5000 об/мин и более. Смазки на базе фракции SAE 5W-30 (API SM/CF), концентрация загустителя (ПНД или ПП) в которых составляет 5–7 % масс., целесообразно применять при скоростях вращения центрифуги до 2500–3500 об/мин. Результаты исследований показали, что скоростной диапазон эксплуатации смазки в подшипниках, в пределах которого она способна обеспечивать гидродинамический режим трения, превышает 5000 об/мин.

**Ключевые слова:** пластичная смазка, отработанное масло, полимерные отходы, термическая деструкция, адгезионные свойства, эффективная динамическая вязкость.

В Украине наблюдается острый дефицит качественного сырья для многих технологических процессов нефтеперерабатывающей отрасли, вследствие чего объем продукции, выпускаемой предприятиями указанной отрасли, не в состоянии удовлетворить постоянно растущий спрос на нефтепродукты. В конечном итоге это негативно сказывается на энергетической независимости Украины, о чем свиде-

тельствует ежегодный прирост доли импортных материалов на рынке нефтепродуктов. Например, на рынке пластичных смазок более 70 % всего ассортимента представлено продукцией таких мировых брендов, как Chevron (Texaco), Exxon Mobil, CASTROL, Esso, Valvoline.

Выходом из сложившейся ситуации является переориентирование основных технологических процессов,



используемых на нефтеперерабатывающих заводах, с первичного нефтяного сырья на его вторичные источники, в роли которых могут выступать промышленные и бытовые отходы. Накопленное и вновь генерируемое количество таких отходов способно обеспечить выпуск необходимых горюче-смазочных материалов в промышленных масштабах. Наряду с получением значительного количества сравнительно дешевых энергоносителей положительным следствием переработки отходов является существенное снижение уровня их вредного воздействия на окружающую природную среду (ОПС) и организм человека.

Одними из основных промышленных отходов, которые могут служить сырьем для получения различных нефтепродуктов, являются отработанные смазочные масла разного функционального назначения (моторное, трансмиссионное, гидравлическое, трансформаторное). Они ежегодно образуются в количестве более 700 тыс. т и относятся к веществам 3-го класса опасности (или к умеренно опасным отходам [1]), подлежащим обязательной утилизации. Отметим, что в странах ЕС порядок утилизации отработанных масел, включающий их сбор, хранение, транспортировку и переработку, закреплен на законодательном уровне в Директиве [2]. Основным документом в сфере поведения с отработанными маслами в нашей стране является Постановление [3], обязывающее предприятия и организации самостоятельно или при помощи специальных организаций осуществлять сбор, транспортировку, хранение и переработку таких масел. Это требование должно было послужить толчком для развития технологий их утилизации.

В технической литературе описаны различные способы переработки отработанных масел. Среди применяемых в последнее десятилетие способов наиболее простым является получение из масел тепловой энергии, т.е. их сжигание. При реализации данного способа нет необходимости организовывать пункты сбора отработанных масел для их сортировки и площадки для их хранения. К тому же при сжигании таких масел выделяется до 35 МДж/л тепловой энергии, что позволяет отапливать жилые и промышленные помещения. Однако следует учесть, что использование отработанного масла в качестве топлива сопровождается вредными выбросами в виде газов (оксиды углерода, азота, серы и бензапирен) и твердых веществ (сажа и зола) [4].

Более экологически чистым методом утилизации отработанных масел по сравнению со сжиганием является метод их регенерации, включающий очистку и восстановление первоначальных свойств базового масла. Именно такой утилизации отработанных масел отдается предпочтение в Директиве [2]. Регенерацию отработанных ма-

сел осуществляют физическими (отстаивание, фильтрация, центрифугирование, выпаривание) и химическими (сернокислотная очистка и гидроочистка) методами [5]. В зависимости от применяемого метода регенерации удастся получить 80–90 % масс. восстановленного масла, а также побочные продукты в виде 3–5 % масс. твердой фазы (механические примеси, сажа, продукты глубокого окисления углеводородов масла), 3–5 % масс. воды, 4–10 % масс. легких углеводородов (высококипящие фракции топлива или продукты деструкции углеводородов базового масла). Побочные продукты и отработанные реактивы, применяемые при регенерации (адсорбенты, серная кислота, растворители и др.), опасны для ОПС и здоровья человека, поэтому подлежат обязательной утилизации. Следует отметить, что в результате использования любого способа регенерации отработанных масел можно получить лишь очищенное базовое масло. Для приготовления из него товарного смазочного масла необходимо вводить присадки различного функционального назначения, что влечет за собой дополнительные производственные затраты. Очищенное базовое масло может также использоваться в качестве дисперсионной среды для получения пластичных смазок [6].

Из-за недостатков методов сжигания и регенерации все большую популярность приобретают методы технологической переработки отработанных масел с получением различных топлив. К этому направлению относятся методы низкотемпературного пиролиза в области температур 450–550 °С. В результате происходящей при пиролизе термической деструкции углеводородов отработанного масла образуются пиролизный газ, жидкие углеводороды и углеродный остаток [7]. В работе [8] предложено использовать пиролизные газы, состоящие из  $C_1$ – $C_4$ , как топливо для печи пиролиза, а жидкие углеводороды – как котельное или печное топливо.

Учитывая потребность Украины в смазочных материалах, выполняющих функции пластичных смазок в специфических условиях (при больших нагрузках и скоростях), перспективным является применение термической деструкции отработанных масел для получения высококипящих фракций, которые могут служить дисперсионной средой при производстве пластичных смазок. Используя технологию, приведенную в работе [9], из отработанных моторных масел SAE 15W-40 (API SF/CD) и SAE 5W-30 (API SM/CF) были получены фракции № 1 и № 2 соответственно, выкипающие при температурах свыше 360 °С.

Известно, что одним из основных показателей качества, характеризующих структурно-механические свойства и встречающихся в нормативной документации на пластичные смазки, является эффективная динами-

ческая вязкость ( $\eta_{см}$ , Па·с). Поэтому для определения возможностей практического применения полученных пластичных смазок этот показатель был измерен при помощи аппарата Реотест 2.1 как для базовых фракций (табл. 1), так и для пластичных смазок.

Приведенные в табл. 1 результаты свидетельствуют о том, что реологические показатели для фракций, полученных путем термической деструкции, имеют гораздо меньшие значения по сравнению с аналогичными показателями исходных отработанных масел. При этом динамическая вязкость получаемых материалов в большой степени зависит от природы исходного масла.

Так, значение  $\eta_{см}$  у фракции № 1 на 44,69 % меньше, чем у исходного масла. Несколько иная картина наблюдается для фракции № 2. У нее значение  $\eta_{см}$  на 85,92 % меньше, чем у исходного масла. Это может свидетельствовать о высокой устойчивости молекул минерального масла к воздействию температур, а также о деструкции вязкостных присадок синтетического масла при нагревании.

На базе полученных фракций путем их загущения измельченными до размера  $2 \times 2$  мм отходами из полиэтилена низкого давления и полипропилена в лабораторных условиях были приготовлены пластичные смазки. Зависимости эффективной динамической вязкости этих смазок от концентраций загустителей представлены на рис. 1, 2.

Учитывая рекомендации, данные в работе [10], было принято решение проводить исследование при минимальной концентрации полимерного загустителя в пластичных смазках – на уровне 5 % масс. Использовать загуститель в более низких концентрациях нецелесообразно.

Анализируя полученные зависимости (рис. 1, 2), отметим, что при концентрации загустителя, равной 5 % масс., ПНД является более эффективным по сравнению с ПП. Об этом свидетельствуют значения  $\eta_{см}$ : 28 и 6 Па·с – для фракции № 1; 17 и 2 Па·с – для фракции № 2. Для смазок на базе фракции № 1 при приближении концентрации загустителя к 10 % масс. оба полимера обеспечивают примерно одинаковые значения эффективной динамической вязкости смазок – 175 и 160 Па·с соответственно. Однако для смазки на базе маловязкой фракции № 2 с загустителем ПП невозможно достичь значения  $\eta_{см}$ , превышающего 36 Па·с, что указывает на неправильный подбор базового компонента для загустителя данного типа.

Не менее важным эксплуатационным показателем, от которого зависит способность пластичной смазки образовывать пленку на поверхностях трущихся деталей в подшипнике и обеспечивать гидродинамический режим трения, являются ее адгезионные свойства. Для исследуемых пластичных смазок эти свойства были оценены по остаточному количеству смазки, нанесенной на сталь-

Таблица 1 – Значения эффективной динамической вязкости исходных масел и полученных фракций

Показатель	Значение показателя при 0 °С и скорости деформации 10 с <sup>-1</sup>			
	Масло		Фракция	
	SAE 15W-40	SAE 5W-30	№ 1	№ 2
$\eta_{см}$ , Па·с	1,13	0,625	0,593	0,088

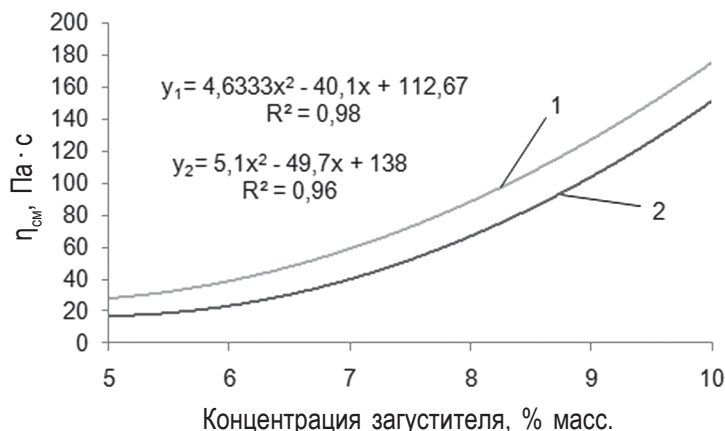


Рисунок 1 – Зависимость эффективной динамической вязкости смазки от концентрации загустителя ПНД:

1 – фракция № 1; 2 – фракция № 2

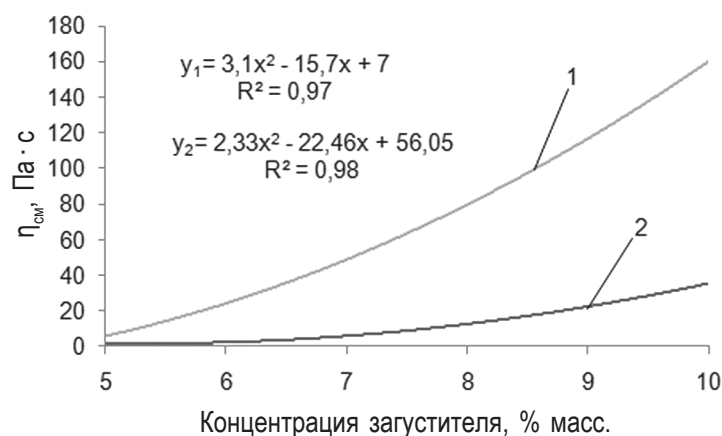


Рисунок 2 – Зависимость эффективной динамической вязкости смазки от концентрации загустителя ПП:

1 – фракция № 1; 2 – фракция № 2

ные пластины (толщина слоя смазки – 0,1 мм) после их испытания в лабораторной центрифуге при различных скоростях ее вращения (рис. 3–6).

Граничное значение для остаточного количества смазки, при котором происходит переход от рационального режима эксплуатации подшипника к экстремально-

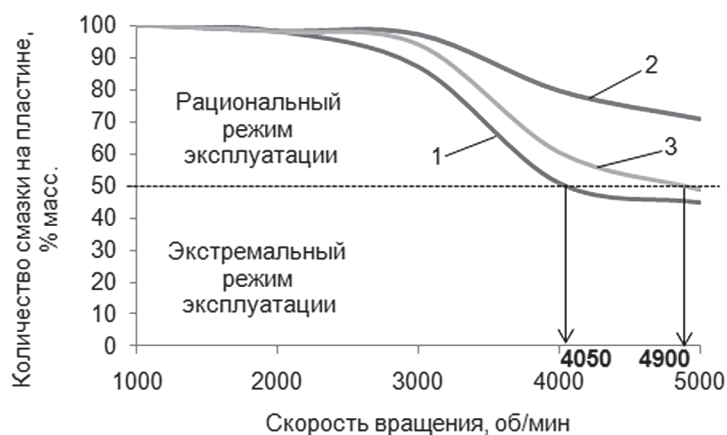


Рисунок 3 – Зависимость адгезионных свойств смазки на базе фракции № 1 от скорости вращения центрифуги:

1 – 5 % масс. ПНД; 2 – 7 % масс. ПНД; 3 – 10 % масс. ПНД

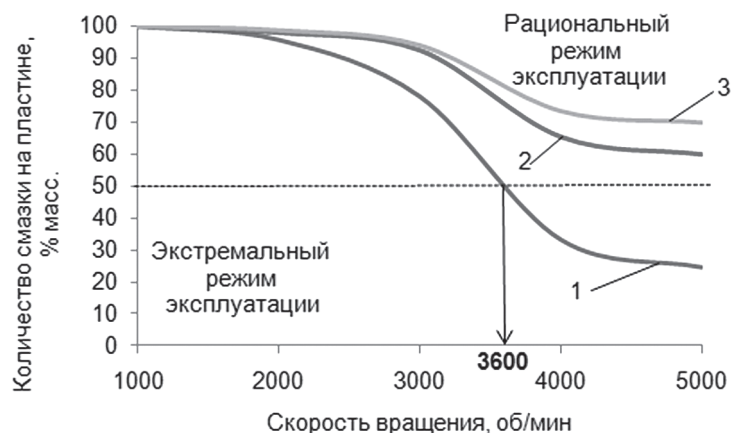


Рисунок 4 – Зависимость адгезионных свойств смазки на базе фракции № 2 от скорости вращения центрифуги:

1 – 5 % масс. ПНД; 2 – 7 % масс. ПНД; 3 – 10 % масс. ПНД

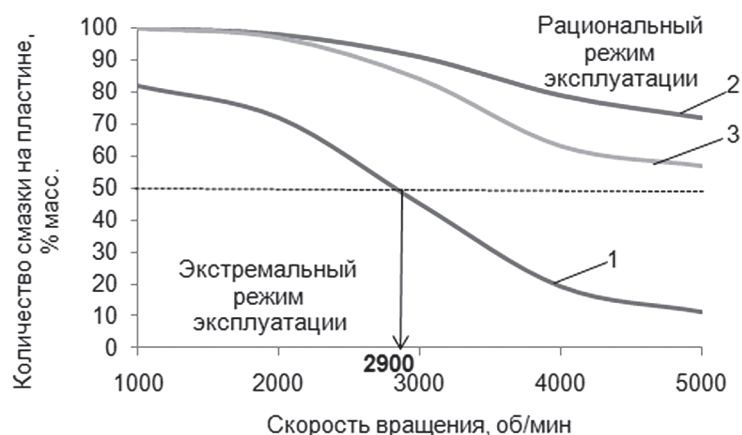


Рисунок 5 – Зависимость адгезионных свойств смазки на базе фракции № 1 от скорости вращения центрифуги:

1 – 5 % масс. ПП; 2 – 7 % масс. ПП; 3 – 10 % масс. ПП

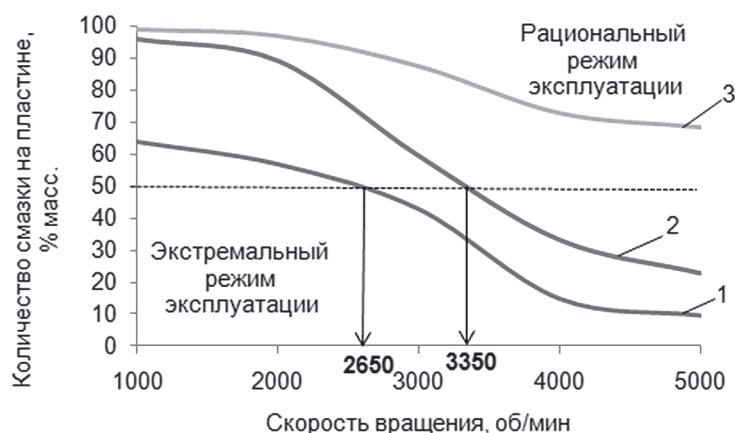


Рисунок 6 – Зависимость адгезионных свойств смазки на базе фракции № 2 от скорости вращения центрифуги:

1 – 5 % масс. ПП; 2 – 7 % масс. ПП; 3 – 10 % масс. ПП

ному, в соответствии с практическими рекомендациями фирм – производителей подшипников было принято на уровне 50 % масс.

Из сравнения пластичных смазок, полученных на базе фракций № 1 и № 2 (рис. 3, 4), видно, что при концентрации загустителя ПНД 5 % масс. лучшие адгезионные свойства наблюдаются у смазки с использованием фракции № 1. При достижении граничного значения количества этой смазки на пластине она выдерживает на 450 об/мин большую скорость вращения центрифуги, чем смазка на основе фракции № 2.

При концентрации загустителя ПНД 10 % масс. наблюдается противоположная картина. Смазка на базе фракции № 1 при достижении граничного значения выдерживает скорость вращения 4900 об/мин, а смазка на базе фракции № 2 – свыше 5000 об/мин.

Концентрация ПП на уровне 5 % масс. в смазке с фракцией № 1 (рис. 5, 6) обеспечивает ей лучшие ад-

гезионные свойства, чем у смазки с фракцией № 2 с той же долей ПП. Об этом свидетельствует на 250 об/мин большая скорость вращения, которую выдерживает первая из упомянутых смазок при достижении граничного значения. Аналогичная ситуация имеет место и при концентрации загустителя ПП, составляющей 7 % масс. В этом случае смазка с фракцией № 2 выдерживает скорость вращения около 3350 об/мин, а смазка с фракцией № 1 – свыше 5000 об/мин. При концентрации загустителя ПП, равной 10 % масс., обе смазки выдерживают скорость вращения, превышающую 5000 об/мин.

## ВЫВОДЫ

1. Используя методы технологической переработки отработанных масел SAE 15W-40 (API SF/CD) и SAE 5W-30 (API SM/CF), основанные на термической деструкции углеводородов сырья, можно получить





фракции, выкипающие при температурах выше 360 °С. Такие фракции можно применять в качестве дисперсионной среды для пластичных смазок. На базе данных фракций, загущенных полиэтиленом низкого давления и полипропиленом, были получены пластичные смазки, эффективная динамическая вязкость которых при максимальной концентрации загустителя, равной 10 % масс., не превышает 180 Па·с. Этот показатель соответствует нормативным требованиям, предъявляемым к антифрикционным пластичным смазкам, предназначенным, в частности, для снижения трения между трущимися металлическими поверхностями и уменьшения износа подшипников. Вместе с тем при концентрации загустителя, равной 5 % масс., использование ПНД позволяет получить смазки с более высокими значениями эффективной динамической вязкости, чем в случае использования ПП: на 22 Па·с – для фракции, изготовленной из отработанного масла на основе SAE 15W-40 (API SF/CD) (№ 1), и на 15 Па·с – для фракции 5W-30 (API SM/CF) (№ 2).

2. Определены адгезионные свойства полученных пластичных смазок, характеризующие скоростной диапазон их эксплуатации в подшипниках, в пределах которого смазка способна обеспечивать гидродинамический режим трения. Так, для смазок на базе фракции № 1 в зависимости от типа и концентрации загустителя можно выделить следующие скоростные диапазоны эксплуатации:

– 5 % масс. ПНД – до 4000 об/мин, 7 % масс. ПНД – до 5000 об/мин, 10 % масс. ПНД – свыше 5000 об/мин;  
– 5 % масс. ПП – до 3000 об/мин, 7 и 10 % масс. ПП – свыше 5000 об/мин.

Для смазок на базе фракции № 2 характерны такие показатели:

– 5 % масс. ПНД – до 3500 об/мин, 7 и 10 % масс. ПНД – свыше 5000 об/мин;  
– 5 % масс. ПП – до 2500 об/мин, 7 % масс. ПП – до 3000 об/мин, 10 % масс. ПП – свыше 5000 об/мин.

3. Наряду с разработкой новых методов использования отработанных смазочных масел в качестве источников вторичного сырья для технологических процессов, связанных с получением тепловой энергии, моторных и котельных топлив, смазочных масел и пластичных смазок, необходимо совершенствовать системы очистки газообразных выбросов и сточных вод. Это позволит не только уменьшить энергетическую зависимость Украины от импортных горюче-смазочных материалов, но и снизить уровень загрязнения окружающей природной среды вредными промышленными отходами.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Исследование структуры, свойств и физико-химических характеристик отработанных масел / А. В. Головников, О. П. Филиппова, Н. С. Яманина, А. Б. Копылов // Известия ТулГУ. Технические науки. – 2012. – Вып. 1. – С. 120–126.
2. **Директива Совета Европейских Сообществ 75/439/ЕЭС от 16 июня 1975 г.** Об устранении отработанных масел (с изменениями и дополнениями 91/692/EWG от 31.12.1991) [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://base.garant.ru/2564450/>.
3. **Постанова Кабінету Міністрів України від 17 грудня 2012 р. № 1221.** Деякі питання збирання, перевезення, зберігання, оброблення (перероблення), утилізації та/або знешкодження відпрацьованих мастил (олив) [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1221-2012-%D0%BF>.
4. **Авласевич А. И.** Использование отработанных масел в качестве топлива / А. И. Авласевич, И. Б. Оленев, А. С. Климов // Вестник КрасГАУ. – 2012. – № 1. – С. 147–153.
5. Регенерация отработанных масел / М. А. Викулов, А. И. Божедонов, Г. П. Довиденко, И. С. Капитонов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2008. – № 2. – С. 331–335.
6. **Корнев А. Ю.** Получение пластичных смазок на основе отработанных масел / А. Ю. Корнев, И. Н. Шихалев, В. В. Остриков // Наука в Центральной России. – 2013. – № 6. – С. 227–228.
7. **Курмаев Р. Н.** Выбор и обоснование метода утилизации отработанных масел на крупных промышленных предприятиях / Р. Н. Курмаев, И. С. Глушанкова, Я. И. Вайсман // Транспорт. Транспортные сооружения. Экология. – 2016. – № 1. – С. 38–51.
8. **Ходяшев М. Б.** Методологические подходы к разработке технологий термической утилизации твердых нефтесодержащих отходов нефтеперерабатывающих предприятий / М. Б. Ходяшев, И. С. Глушанкова, М. С. Дьяков // Экология и промышленность России. – 2009. – № 11. – С. 40–43.
9. **Григоров А. Б.** Технология получения базового компонента пластичных смазок / А. Б. Григоров // Углекислотный журнал. – 2018. – № 5. – С. 25–30.
10. **Grigorenko Andrey.** The use of processed polyethylene products in the manufacture of plastic lubricants / Andrey Grigorenko, Oleg Zelenskiy // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Vol. 61, Iss. 1. – P. 21–24.

Поступила в редакцию 06.03.2019

Установлено, що в результаті переробки відпрацьованих моторних масел методом термічної деструкції утворюється фракція, що википає за температур понад  $360^{\circ}\text{C}$ , яку можна використовувати для виробництва пластичних мастил. Виготовлено дві фракції – із відпрацьованого масла на мінеральній основі SAE 15W-40 (API SF/CD) та з синтетичного відпрацьованого масла SAE 5W-30 (API SM/CF). Визначено, що перша з них має вище значення ефективної динамічної в'язкості, ніж друга. Отримано залежності між ефективною динамічною в'язкістю пластичного мастила і концентрацією загусника – подрібнених відходів поліетилену низького тиску (ПНД) та поліпропілену (ПП). Вони показують, що за концентрації загусника, що становить 5 % мас., ПНД ефективніше ПП. Із підвищенням концентрацій загусників ПНД і ПП до 10 % мас. ефективна динамічна в'язкість пластичного мастила на базі фракції SAE 15W-40 (API SF/CD) зростає відповідно до 160 і 175  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ , тобто в цьому разі ефективність полімерів приблизно однакова. Водночас у мастилі на базі малов'язкої фракції 5W-30 (API SM/CF) загусник ПП не зміг забезпечити значення ефективної динамічної в'язкості понад 36  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ , що свідчить про неправильний підбір базового компонента для цього загусника. Досліджено здатність пластичного мастила утворювати плівку на поверхнях деталей, що труться в підшипнику, і забезпечувати гідродинамічний режим тертя. Адгезійні властивості отриманих пластичних мастил було оцінено за залишковою кількістю мастила, нанесеного шаром завтовшки 0,1 мм на сталеві пластини після їх випробування в лабораторній центрифугі з різними швидкостями її обертання. Установлено, що мастила на базі фракції SAE 15W-40 (API SF/CD) з концентраціями загусників ПНД і ПП на рівні 5 % мас. можна використовувати за швидкостей обертання центрифуги до 3000–4000 об/хв. За концентрації досліджуваних загусників 7–10 % мас. швидкість обертання центрифуги має досягати 5000 об/хв і більше. Мастила на базі фракції SAE 5W-30 (API SM/CF), концентрація загусника (ПНД або ПП) в яких становить 5–7 % мас., доцільно застосовувати за швидкостей обертання центрифуги до 2500–3500 об/хв. Результати досліджень показали, що швидкісний діапазон експлуатації мастила в підшипниках, у межах якого вона здатна забезпечувати гідродинамічний режим тертя, перевищує 5000 об/хв.

It has been found that a fraction, that boils away at a temperature above  $360^{\circ}\text{C}$ , was formed as a result of processing waste motor oils by the thermal degradation method, which can be used in the production of plastic lubricants. Two fractions were manufactured – from waste oil based on mineral SAE 15W-40 (API SF/CD) and from synthetic waste oil SAE 5W-30 (API SM/CF). It was determined that the first of them had a higher value of the effective dynamic viscosity than the second one. The dependences between the effective dynamic viscosity of the grease and the concentration of the thickener – ground waste polyethylene of low pressure (HDPE) and polypropylene (PP) are obtained. They show that when the concentration of the thickener is 5 % wt the HDPE is more effective than PP. With increasing concentrations of thickeners HDPE and PP to 10 % wt the effective dynamic viscosity of plastic grease on the basis of the SAE 15W-40 fraction (API SF/CD) increased, respectively, to 160 and 175  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ , in this case, the efficiency of the polymers being about the same. At the same time, in the lubricant based on low-viscosity fraction 5W-30 (API SM/CF), the PP thickener could not provide the value of the effective dynamic viscosity of more than 36  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ , which indicates the wrong selection of the base component for this thickener. The ability of the grease to form a film on the surfaces of the rubbing parts in the bearing and to ensure the hydrodynamic mode of friction is investigated. The adhesion properties of the resulting greases were evaluated by the residual amount of lubricant applied with a layer of 0,1 mm thickness to the steel plates after their testing in a laboratory centrifuge at various speeds of its rotation. It was found that lubricants based on the SAE 15W-40 fraction (API SF/CD) with concentrations of HDPE and PP thickeners at a level of 5 % wt can be used at speeds of rotation of the centrifuge to 3000–4000 rpm. With a concentration of the thickeners under study equal to 7–10 % wt, the rotational speed of the centrifuge should reach 5000 rpm or more. It is advisable to use lubricants based on the SAE 5W-30 fraction (API SM/CF), the concentration of thickener (HDPE or PP) in which is 5–7 % wt, at speeds of rotation of the centrifuge to 2500–3500 rpm. The research results showed that the speed range of lubricant operation in bearings, within which it was able to provide a hydrodynamic friction mode, exceeded 5000 rpm.